

## 질소가 포함된 중형기공 탄소에 담지된 헤테로폴리산 담지 촉매의 제조와 메탄올 전환반응으로의 응용

김희수, 정지철, 이주형, 박동률, 라경원, 이상희, 송인규\*  
 서울대학교 공과대학 화학생물공학부  
 (inksong@snu.ac.kr\*)

### Preparation of $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ /nitrogen-containing mesoporous carbon catalyst and its application to the methanol conversion reaction

Heesoo Kim, Ji Chul Jung, Joohyung Lee, Dong Ryul Park, Kyung Won La,  
 Sang Hee Lee, In Kyu Song\*  
 School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University  
 (inksong@snu.ac.kr\*)

#### 서론

산 및 산화환원 반응 특성을 동시에 지니는 헤테로폴리산 촉매는 균일 반응 및 불균일 반응에 응용된다[1]. 헤테로폴리산 촉매는 다양한 종류의 금속을 조합하여 그들의 특성을 조절할 수 있는 것이 장점이지만, 일부의 불용성 염들을 제외하고는 비표면적이 낮은( $<10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 것이 단점이다. 따라서 낮은 비표면적을 극복하고자 헤테로폴리산 촉매는 비표면적이 우수한 다공성 실리카, 알루미늄, 타이타니아 및 활성탄과 같은 무기물질에 일반적인 함침법으로 담지되어진다. 또한 음이온 특성의 헤테로폴리산 촉매는 부분적으로 양이온이 포함된 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리-4-비닐피리딘과 같은 전도성 고분자 물질에 고정화되어지기도 한다. 본 연구에서는 크고 균일한 기공 크기를 갖는 질소가 포함된 중형기공 탄소를 제조하고 제조된 탄소에 양이온의 기능기를 도입하여, 음이온 특성의 헤테로폴리산 촉매를 화학적으로 고정화하였다. 고정화된 헤테로폴리산 담지 촉매는 기상에서의 메탄올 전환반응에 응용되었다.

#### 실험

크고 균일한 기공 크기를 갖는 질소가 포함된 중형기공 탄소(N-MC)를 제조하기 위해서는 규칙적인 기공 배열을 갖는 중형기공 실리카 SBA-15가 제조되어야 한다. SBA-15는 Stucky가 제안한 방법에 의해 제조되었다[2]. 제조된 SBA-15는  $550^\circ\text{C}$  공기흐름하에서 5시간 동안 소성된다. 2 g의  $FeCl_3$ 를 1.0 M의 염산용액 3.0 ml에 용해하여 2.0 g의 SBA-15에 함침한다. 이후 노란색의 슬러리는  $100^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 건조한 후, 진공 상태에서 피롤 모노머 1.0 g을 가하여 슬러리에서 중합되도록 유도하였다. SBA-15의 기공내에 피롤이 중합된 복합체는  $100^\circ\text{C}$ 에서 건조 과정을 거쳐  $900^\circ\text{C}$  질소 분위기하에서 열처리되며, 이후 HF와  $HNO_3$ 을 이용하여 실리카와  $FeCl_3$ 를 제거하고 상온에서 건조한다[3].

Fig. 1 은 N-MC에  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}(PMo_{10}V_2)$  촉매를 고정화하는 과정을 나타낸 그림이다. 제조된 N-MC에 아민 그룹( $-NH_2$ )을 도입하기 위해 1.0 g의 N-MC는  $150^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 수소(20 ml/min) 분위기하에서 활성화 된다. 활성화된 아민 그룹을 가지는 N-MC는 12시간 동안 염산 수용액을 사용하여 약산성 분위기( $pH < 4$ )에서 표면처리되고  $NH_3^+$  형태가 된다. 이후 표면이 처리된 N-MC는 증류수를 활용한 여러 번의 여과와 순화과정을 거쳐  $100^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 건조된다. 헤테로폴리산이 고정화된 담지촉매( $PMo_{10}V_2/N-MC$ )를 제조하기 위해 1.0 g의  $PMo_{10}V_2$ 와 1.0g의 N-MC를 아세트나이트릴 100 ml에 용해하고, 염산 수용액을 가하여 전체 pH가 2 이하가 되도록 유지한 채 상온에서 24시간 교반한다. 이후

생성된 슬러리는 증류수를 이용하여 여러 번의 여과와 순화과정을 거쳐 100 °C에서 건조된다.

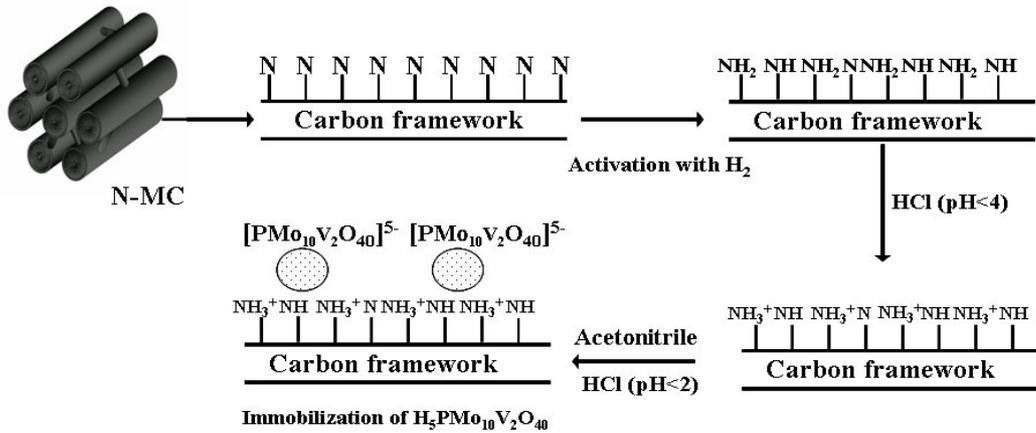


Fig. 1. Schematic procedure for the surface modification of N-MC and the subsequent immobilization of  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$  ( $PMo_{10}V_2$ ) on the N-MC.

**결과 및 고찰**

Fig. 2는 N-MC와  $PMo_{10}V_2/N-MC$ 의 질소 흡탈착 실험 결과 얻어진 등온 흡착 곡선과 기공 크기 분포를 나타낸 그림이다. N-MC와  $PMo_{10}V_2/N-MC$  모두 Type IV의 Isotherm과 H<sub>2</sub> Type의 hysteresis loop를 보였다. N-MC와  $PMo_{10}V_2/N-MC$ 의 평균 기공 크기 분포는 약 3.8 nm 근처에서 형성되어졌다. 또한 N-MC는 높은 비표면적(938 m<sup>2</sup>/g)과 큰 기공부피(0.99 cm<sup>3</sup>/g)를 나타내었으며,  $PMo_{10}V_2$  촉매가 고정화되고 난 뒤에도 이들은 높은 비표면적(720 m<sup>2</sup>/g)과 큰 기공부피(0.77cm<sup>3</sup>/g)를 여전히 유지하고 있었다. N-MC와  $PMo_{10}V_2/N-MC$  촉매내의 질소함량은 CHN 분석에 의해 계산되었는데, N-MC 에서 질소 함량은 2.0 wt% 이며  $PMo_{10}V_2/N-MC$ 의 질소함량은 1.4 wt%였다. ICP-AES 분석결과 N-MC에 담지된  $PMo_{10}V_2$ 의 양은 약 13.6 wt%로 분석되었다. 동일한 제법으로 동일한 양의  $PMo_{10}V_2$  촉매를 질소가 포함되지 않은 순수한 CMK-3에 고정화 시키고자 하였으나,  $PMo_{10}V_2$ 를 고정화 시킬 수 있는 기능이 CMK-3에 존재하지 않기 때문에

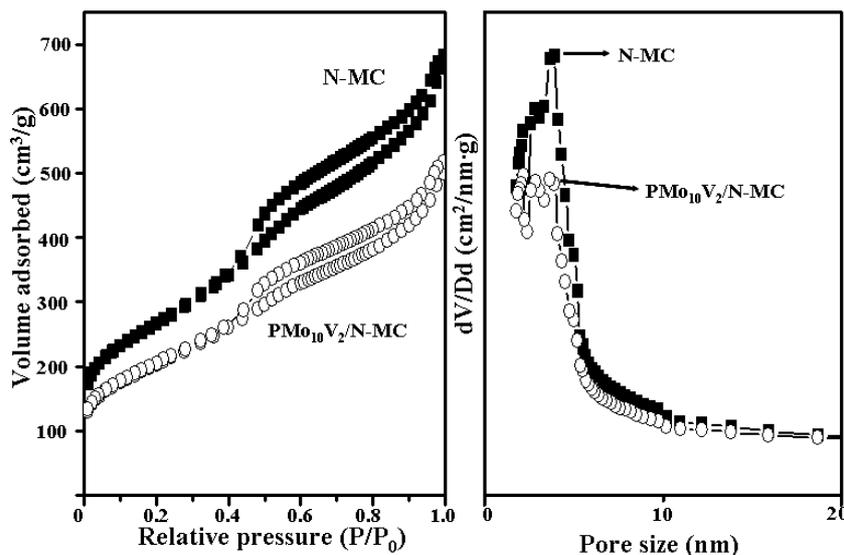


Fig. 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of N-MC and  $PMo_{10}V_2/N-MC$ .

PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub> 촉매는 여과와 순화 과정을 거치면서 완전히 담체에서 분리되는 현상이 나타났다. 이러한 결과로부터 질소는 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>를 고정화 시키기 위한 기능기 제공에 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다.

N-MC에서의 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub> 촉매의 화학적 고정화는 FT-IR 분석을 통해 확인하였다. 비담지 촉매 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>의 일차구조는 4개의 IR 특성 피크로부터 확인된다. PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>의 IR 특성피크는 각각 1063(P-O), 964(M(addenda atom)=O), 873(Interoctahedral M-O-M)과 794(Intraoctahedral M-O-M)에서 나타났다. PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>/N-MC에서의 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub> 촉매의 특성피크는 1056 (P-O band), 887 (interoctahedral M-O-M)과 798 (intraoctahedral M-O-M bands)에서 나타났으며, M(addenda atom)=O의 특성피크는 관찰되지 않았다. 이는 N-MC에 의해 IR 빔이 투과되지 못하여, PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub> 촉매의 일부 특성 피크는 나타나지 않았을 것으로 판단된다. 그러나, PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>/N-MC 촉매내의 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>의 IR band는 비담지 촉매와 비교하여 그들의 피크 위치가 약간 씩 이동하여 나타난다. 이러한 결과는 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>가 N-MC에 화학적으로 강하게 결합한 것을 의미한다.

Fig. 3은 비담지 촉매 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>, N-MC와 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>/N-MC 촉매의 XRD 패턴을 나타낸 그림이다. PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>에서 헤테로폴리산의 XRD 특성 피크가 관찰되는데 비하여 N-MC에서는 2θ=26.3°와 43°에서 각각의 특성 피크가 관찰되었다. 이 피크는 (002)와 (101) plane을 각각 의미하며, N-MC의 graphitic 특성을 나타낸다. 그러나 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>/N-MC는 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub> 촉매 담지량이 13.6 wt% 일지라도 N-MC에서 관찰되어지는 피크만 나타날 뿐, PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>의 특성 패턴은 나타나지 않았다. 이러한 결과는 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>가 결정성 형태(crystal state)로 존재하는 것이 아니라, 무정형과 유사한 형태(amorphous-like state)로 존재하는 것을 의미하며, PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>가 N-MC 표면에 분자상태로 고분산 된 것을 의미한다.

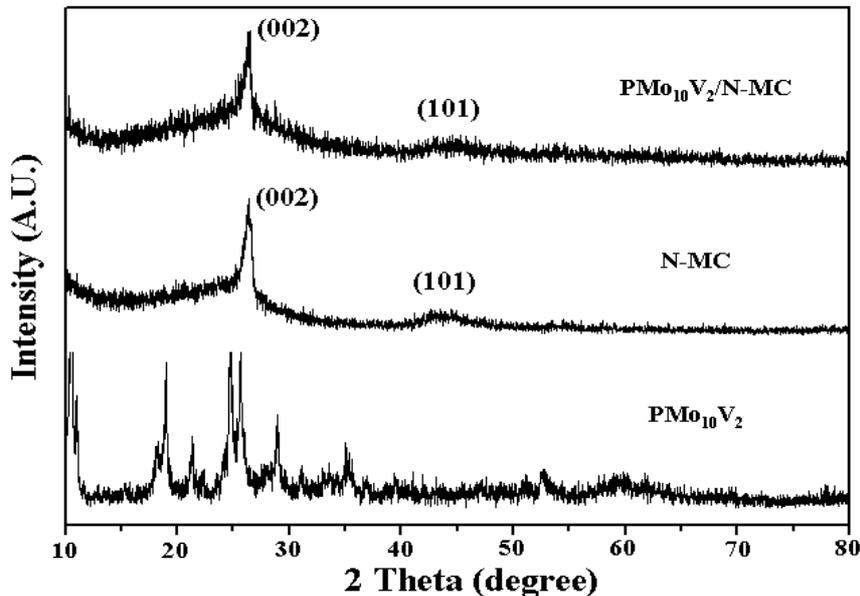


Fig. 3. XRD patterns of unsupported PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub> catalyst and PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>/N-MC.

Fig. 4는 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>과 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>/N-MC 촉매의 기상에서의 메탄올 전환반응의 결과를 나타낸 그림이다. 동일한 헤테로폴리산양을 기준으로 260 °C에서 1시간동안 전처리 하였으며, 반응은 220 °C에서 수행하여 5시간 반응 후의 결과를 나타내었다. 메탄올 전환율에 있어서 담지촉매 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>/N-MC는 비담지 촉매에 비하여 높게 나타났는데, 이는 PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub> 촉매가 N-MC 표면에 분자상태로 고분산 되었기 때문이다. 메탄올 전환반응에 생성되는 디메틸에테르는 산촉매 반응에 의해 생성되는 생성물이며, 메틸포메이트는 촉매의 산화반응 특성에 의해 생성되는 생성물이다. 생성된 메틸포메이트는 또 다시 산촉매 반응을 일으켜 디메톡시메탄이 생성되는 것으

로 알려져 있다[4].  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{N-MC}$  촉매는 모촉매인  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 에 비하여 메틸포메이트의 생성(산화반응 특성)이 증가하고 디메틸에테르의 생성(산촉매 특성)이 줄어드는 경향을 나타내었다. 이는  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  촉매가 가지고 있는 고유의 산특성을 N-MC에 담지되는 과정에서 잃어버리고 상대적으로 산화반응 특성이 향상되었기 때문이다.  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  촉매는 산 및 산화 반응 특성을 동시에 지니고 있어 메탄올 전환반응 시 디메틸에테르가 많이 생성되는 결과를 가져왔다. 디메톡시메탄의 생성에 있어서  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{N-MC}$  촉매는  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  촉매에 비하여 높은 선택도를 보였다. 디메톡시메탄이 생성되기 위해서는 일차적으로 메틸포메이트가 많이 생성되고, 이들이 다시 산촉매 반응을 일으켜야 하는데, 모촉매는 산화반응에 비해 산특성이 우수하여 메틸포메이트가 충분히 생성되지 않고 생성된 일부의 메틸포메이트는 전부 디메톡시메탄으로 전환되어 메틸포메이트가 생성되지 않는 것처럼 나타났다. 이에반해 담지촉매는 모촉매에 비하여 산화반응 특성이 우수하여 많은 양의 메틸포메이트 생성을 유도하고 또한 이들 담지촉매의 경우 미약하지만 산특성이 일부 포함되어 있어 최종 생성물인 디메톡시메탄의 선택도가 높게 나타나는 것으로 판단되어진다.

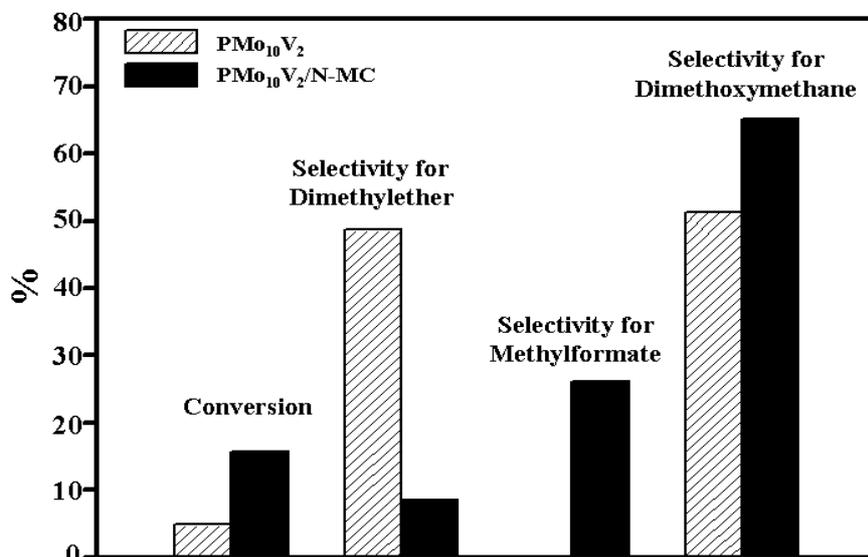


Fig. 4. Catalytic performance of  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  catalyst and  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{N-MC}$  in the vapor-phase methanol conversion reaction at the 220 °C.

## 결론

본 연구에서는 질소가 포함된 중형기공 탄소(N-MC)에 헤테로폴리산 촉매( $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ )를 화학적으로 고정화하였으며 N-MC는 표면 개질공정과  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  담지 공정 후에도 기공 구조가 그대로 유지 되는것을 확인할 수 있었다. 기상에서의 메탄올 전환반응에 있어서, 제조된  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{N-MC}$ 는 모촉매에 비하여 높은 메탄올 전환율을 나타내었으며, 산촉매반응 특성이(디메틸에테르 선택도) 줄어들고, 산화반응 특성(메틸포메이트 선택도)이 향상되는 결과를 나타내었다. 또한, 디메톡시메탄의 생성에 있어서도 많은 양의 메틸포메이트가 전환되어 모촉매에 비하여 높은 선택도를 보이는 것으로 판단된다.

## 참고문헌

- [1] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **41**, 113 (1996).
- [2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chemlka, G.D. Stucky, *Science* **279** 548 (1998).
- [3] C.-M. Yang, C. Weidenthaler, B. Spliethoff, M. Mayanna, F. Schüth, *Chem. Mater.* **17**, 355 (2005).
- [4] H. Liu, E. Iglesia, *J. Catal.* **223**, 161 (2004).